

4-3-04

0976,470

PCT/IP00/04466
05.07.00
REC'D 25 AUG 2000
WIPO PCT

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office.

出願年月日
Date of Application: 1999年 7月 5日

出願番号
Application Number: 平成11年特許願第190117号

出願人
Applicant(s): 株式会社ニコン

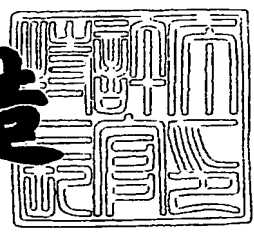
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 8月11日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3062484

【書類名】 特許願

【整理番号】 99-00255

【提出日】 平成11年 7月 5日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C03B 20/00

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 3 丁目 2 番 3 号 株式会社ニコン
 内

 【氏名】 中川 和博

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内 3 丁目 2 番 3 号 株式会社ニコン
 内

 【氏名】 平岩 弘之

【特許出願人】

 【識別番号】 000004112

 【氏名又は名称】 株式会社ニコン

 【代表者】 吉田 庄一郎

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 005223

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 石英ガラス部材の製造方法及び結像光学系

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

歪の分布が中心以外に極値を持たず、且つ径方向に単調増加する石英ガラス部材を製造する方法であって、

歪の分布が略中央対称で、径方向に増加し極値を超えると減少する石英ガラス塊を得る工程と、

前記歪の分布の極値付近または極値よりも中心に近い位置から所望の径の石英ガラス部材を切り出す工程と、

を有することを特徴とする石英ガラス部材の製造方法。

【請求項 2】

請求項 1 に記載の石英ガラス部材の製造方法であって、

前記石英ガラス塊を得る工程が、直接法により歪の分布が略中央対称で、径方向に増加し極値を超えると減少する石英ガラス塊を製造する工程であることを特徴とする石英ガラス部材の製造方法。

【請求項 3】

歪の分布が中心以外に極値を持たず、且つ径方向に単調増加する分布を持つ石英ガラス部材を製造する方法であって、

歪の分布が径方向に減少する石英ガラス塊を得る工程と、

前記石英ガラス塊を所定の温度まで昇温した後、前記石英ガラス塊の中央部が周辺部に比べて温度が低い状態を保ちつつ冷却する工程と、

を有することを特徴とする石英ガラス部材の製造方法。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の石英ガラスの製造方法であって、

前記石英ガラス塊を得る工程が、

直接法により石英ガラス塊を合成する工程と、

前記直接法で得られた石英ガラス塊を 1600℃以上の保持温度からなる熱処理により、歪の分布が径方向に減少する石英ガラス塊を得る工程と、

を含むことを特徴とする石英ガラス部材の製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載の石英ガラス部材の製造方法により得られた石英ガラス部材と、歪の分布が中央以外に極値を持たず、且つ径方向に単調減少する石英ガラス部材を組み合わせて得られる結像光学系。

【請求項 6】

請求項 5 に記載の結像光学系において、前記歪の分布が中央以外に極値を持たず、且つ径方向に単調減少する石英ガラス部材が、1600℃以上の保持温度からなる熱処理により得られたものであることを特徴とする結像光学系。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、所定のマスクパターンを基板上に転写する投影露光装置の結像光学系（照明光学系、投影光学系）に用いられるのに適した石英ガラス部材の製造方法に関する。また、本発明は、この方法により得られた石英ガラス部材を用いて構成される結像光学系に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

投影露光装置において、その光学系に用いられる光学部材としては、使用する光源の波長に対する透過率が高いことが望まれる。これは、投影露光装置の光学系が多数の光学部材の組み合わせにより構成されており、たとえレンズ 1 枚当たりの透過率が高い、すなわち光損失が少なくても、それが光学部材の使用枚数分積算されると光学系全体での光損失は大きくなり、透過率低下の影響が大きくなるからである。また、透過率が低い光学部材を用いると、露光光を吸収することによって光学部材の温度が上昇して屈折率分布の不均質が生じ、さらには光学部材の局所的熱膨張によって研磨面の変形をもたらす。これによって光学性能の低下が生じる。

【0003】

高透過率が要求されるのと同様に、光学部材として歪が小さいことが要求され

る。これは、歪により光が複屈折を起こすし、結像光学系の結像性能が悪化するためである。

そこで、紫外域（波長400nm以下）の投影露光装置の光学系に用いられる光学部材の材料としては、紫外域での透過率が高く、屈折率の均質性に優れ、そして歪の小さい石英ガラスあるいはフッ化カルシウム結晶が一般的に用いられている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

近年においては、ウェハ面上により微細なマスクパターン像を転写する、すなわち解像度を向上させるために、光源の波長を短くすることが提案されている。

例えば、これまでのg線（436nm）やi線（365nm）から、KrF（248nm）やArF（193nm）エキシマレーザへと短波長化が進められている。

【0005】

このような短波長のエキシマレーザを用いた投影露光においては、より微細なマスクパターンを得ることを目的としているため、透過率や屈折率の均質性、歪について、より高い特性を持つ材料が用いられている。

しかしながら、そのような高い特性を持つ材料であっても、光学系に組み上げたとき、所望の解像度が得られないことがあった。

【0006】

そこで本発明は、高い解像度を得るための光学部材の製造方法を提供し、これにより得られた光学部材からなる結像光学系を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らはまず、光学部材を構成する材料の歪が、投影露光装置の解像度に大きく影響することを突き止めた。歪の大きさと解像度の関係は、本発明者らが既に特開平8-107060において示してある。これによれば、歪（複屈折）の大きさ（絶対値）が2nm/cm以下、分布が中央対称であることにより、結像光学系の設計性能に近い解像度を得られることが示されている。

【0008】

ところが、解像度に対する要求がさらに高まり、光源としてより短波長の光を用いたり、光学部材として大口径かつ厚みのあるものを用いた場合には、上記発明では不十分である。

従来の光学部材において所望の光学性能が得られない原因として、光学部材 1 枚 1 枚の歪の分布（パターン）が光学系全体で積算されることが挙げられる。この積算された歪の分布が、結果として光学系全体での光の波面に乱れを生じさせ、投影露光装置の解像度に大きな影響を与える。従って、結像光学系を構成する光学部材のトータルとしての歪を出来る限り小さくする必要がある。従来、歪の評価はその大きさ（絶対値）の大小で議論されている。本発明ではまず、光学部材の歪みの評価として進相軸の向きを考慮し、進相軸の方向が部材の直径と平行な場合にはプラス、垂直な場合にはマイナスと表現し、その程度を数値で表現することとした。

【0009】

この評価方法により、各製造工程により得られた石英ガラスと歪の分布との関係を調べた。

まず、直接法により合成された石英ガラスの合成直後の歪の分布を測定したところ、中央部から径方向に大きくマイナスの値となる石英ガラス塊が得られることがわかった。これは、高温で合成された石英ガラスインゴットが放冷される際の温度分布の影響によるものである。

【0010】

次に、合成時の歪や屈折率分布の不均質を少なくするために一般的に行われるアニール処理を行った石英ガラス塊の歪の分布を測定した。アニール処理は具体的には、石英ガラスの徐冷点付近（1000℃～1200℃）の所定温度で石英ガラスを保持した後、ガラス内の温度分布を小さくするためゆっくりとした速度で冷却することをいう。このアニール処理後の石英ガラス塊は、「略中央対称で、径方向に増加し極値を超えると減少する」歪の分布を持つものと、「略中央対称で、径方向に減少する」歪の分布を持つものであった。

【0011】

一方、インゴットの段階で脈理など屈折率の強い不均質を持つ石英ガラス塊に対しては、高温熱処理が行われる。このときの保持温度は、石英ガラスの失透域よりも高く、石英ガラスの軟化変形のおきる温度域（1600℃以上）である。このような高温熱処理を行い、徐冷された石英ガラスの歪の分布を測定したところ全て径方向にマイナスの値となる分布を持つものであった。

【0012】

このように、様々な製造工程を経て製造される石英ガラス塊の多くが、径方向にマイナスの値となる歪の分布を持つものであった。

このような歪がマイナス方向に分布する石英ガラスのみを用いて結像光学系を構成すると、部材1枚当たりの歪量は小さいがこれが積算され、光学系全体では大きな歪の分布を持つことになる。

【0013】

そこで、歪の分布をトータルで低減するためには、歪がプラス方向に分布する石英ガラスを用いることが必要となる。

本発明は、歪がプラス方向の分布（中心から径方向に単純増加する分布）を持つ光学部材の製造方法として、以下の方法を提供する。

本発明は第1に、歪の分布が略中央対称で、径方向に増加し極値を超えると減少する石英ガラス塊を得る工程と、前記歪の分布の極値付近または極値よりも中心に近い位置から所望の径の石英ガラス部材を切り出す工程とを有することを特徴とする石英ガラス部材の製造方法を提供する。

【0014】

本発明は第2に、歪の分布が径方向に減少する石英ガラス塊を得る工程と、前記石英ガラス塊を所定の温度まで昇温した後、前記石英ガラス塊の中央部が周辺部に比べて温度が低い状態を保ちつつ冷却する工程とを有することを特徴とする石英ガラス部材の製造方法を提供する。

また、本発明は上記の製造方法により得られた「歪の分布が中心以外に極値を持たず、且つ径方向に単調増加する」石英ガラス部材と、「歪みの分布が中央以外に極値を持たず、且つ径方向に単調減少する」石英ガラス部材とを組み合わせ、歪の分布が抑制された結像光学系を提供する。

【0015】

歪の分布が径方向に単調減少する石英ガラスは例えば、上述したような熱処理による徐歪を行うことにより得られる。

【0016】

【発明の実施の形態】

光学系全体での歪の積算は、個々の光学部材の歪の大きさ（歪量、複屈折量）では表すことはできない。そこで、個々の光学部材の歪の分布（パターン）を測定し、歪の進相軸の向きを考慮して光学部材を組み合わせるにより初めて、光学系全体での歪の影響を少なくすることが可能となる。

【0017】

本発明では、一般的なガラス材料が持つマイナスの歪を他の部材で相殺して光学系全体での歪の影響を少なくするために、プラスの歪を持つ石英ガラスの製造方法を提供する。

従来は、歪みのプラス、マイナスという概念はなかったため、通常、光学ガラスの歪を測定する場合は、例えば部材の径方向に95%付近の円周上の歪を数カ所測定し、その最大値をその部材における歪の値として用いていた。ところが、石英ガラスの歪みの分布を測定したところ、様々な分布を有しており、数カ所の歪の最大値を管理するだけでは所望の性能の結像光学系を得ることは不可能であることがわかった。石英ガラスの場合、合成時の温度分布、不純物の分布、あるいは SiO_2 の構造の分布に起因して、石英ガラス冷却時に歪の分布が形成されるものと考えられ、その進相軸の方向性（部材の径方向に対して平行、垂直）が光学径全体の光学特性という観点で見ると非常に重要である。

【0018】

上述したように、合成直後の石英ガラス塊は中央部から径方向に大きくマイナスの値となる石英ガラス塊が得られる。これは、合成時にどんな温度分布や構造分布よりも、高温で合成された石英ガラスインゴットが放冷される際の急激な温度分布の影響が大きいためである。

これに対し、アニール処理を行った石英ガラス塊の歪の分布は、「略中央対称で、径方向に増加し極値を超えると減少する」ものと、「略中央対称で、径方向

に減少する」ものになる。

【0019】

同じアニール処理を行っても同じような歪の分布を示さないのは、石英ガラスインゴット合成時の火炎の温度分布やその他の要因によりインゴットに形成された温度分布や構造分布の影響である。これがアニール処理を行ってもなお残留するため、歪の分布の原因となる。もっとも、アニールによって、冷却時の熱履歴による歪は除去できるため、歪の大きさ自体はアニール処理により小さくなる。火炎の温度分布と得られる石英ガラス塊の歪の分布との関係については、後に詳細に述べる。

【0020】

これに対して、高温熱処理を行った石英ガラスの歪の分布は必ず径方向にマイナスの値を持つものとなる。これは、以下のように説明される。

高温で保持された石英ガラス部材は、軟化変形により、合成時の温度分布や構造分布による影響がキャンセルされ、より均質な部材となる。すなわち、高温熱処理を行った部材の歪みの分布は、高温保持後の徐冷工程の熱履歴に支配されているのである。冷却時の石英ガラス中の温度は、必ず石英ガラスの周辺から温度が下がっていくため、周辺の密度が高くなり中央付近の密度は周辺に比べて低くなる。すなわち、通常の熱処理を行うと石英ガラス中には歪の分布が周辺に比べて低くなる。この現象により、熱処理を行った石英ガラス中には歪の分布が生じ、その方向性を見ると、中央から周辺に向けてマイナス（進相軸が部材の径方向に対して垂直）となることがわかった。

【0021】

このように、高温熱処理を行った石英ガラスは、全てマイナス方向の歪の分布を示し、歪の大きさは小さいとしてもこれが光学系全体では積算され結果として光学系に入射する光の波面に乱れが生じ、投影露光装置の解像度に大きな影響を与える。

光学系を構成する光学部材が全てマイナスの歪を持つということは、個々の光学部材が持つ歪の大きさ（歪値）を非常に小さく抑えることが必要となるが、光学系全体でのトータル歪をゼロにすることは不可能である。そこで、本発明にお

いては光学系を構成する光学部材として、進相軸の向きが石英ガラス部材の直径と平行である、すなわちプラスの歪を持つ光学部材を使用することにより、マイナスの歪を持つ光学部材との間で歪の影響を相殺し、光学系全体として歪の影響を最小限に抑えることとした。本発明の歪の影響を抑えた光学系を投影露光装置の結像光学系として用いることにより、ウェハ面全体にわたって均一な解像度を得ることが可能となる。

【0022】

本発明の投影露光装置に用いられる石英ガラスは、例えば、

- a) ケイ素化合物を酸水素火炎中で加水分解してガラス微粒子（いわゆるスート）を得、該ガラス微粒子を堆積させて多孔質ガラス（いわゆるスート体）を形成する。該多孔質ガラスを軟化点（好ましくは融点）近傍以上の温度で透明化させ、透明石英ガラスを得る方法
- b) ケイ素化合物を酸水素火炎中で加水分解し、得られたガラス微粒子をターゲット上に堆積させると同時に透明ガラス化を行い、透明石英ガラスを得る方法等が用いられる。aの方法はスート法、bの方法は直接法と呼ばれる。

【0023】

スート法において、多孔質ガラスの形成方法は特に限定されず、VAD法、OVD法、ゾルゲル法などが用いられる。

以下に、直接法（火炎加水分解法とも呼ばれる）により石英ガラスを製造する方法を説明する。

図3に、本発明において用いられる石英ガラスを合成するための合成炉を示す。

【0024】

バーナ1は石英ガラス製の多重管構造のものであって、炉の上部からターゲット2にその先端部を向けて設置されている。炉壁は炉棒4及び耐火物3により構成されており、観察用の窓（図示せず）、IRカメラ監視用窓5、及び排気系6が設けられている。炉の下部には、インゴット7形成用のターゲット2が配設されており、ターゲット2は、支持軸8を介して炉の外にあるXYステージ（図示せず）に接続されている。支持軸8はモータにより回転可能とされており、XY

ステージはX軸サーボモータおよびY軸サーボモータによりX方向およびY方向に2次元的に移動可能とされている。

【0025】

バーナ1から酸素含有ガス、水素含有ガスが噴出され、これが混合され火炎を形成する。この火炎中に原料のケイ素化合物をキャリアガスで希釈してバーナの中心部から噴出させると、原料が加水分解されて石英ガラス微粒子（スート）が発生する。これを、回転、揺動するターゲット上に堆積させ、これと同時に溶融・ガラス化することにより、透明石英ガラスのインゴットが得られる。このとき、インゴット上部は火炎に覆われており、インゴット上部の合成面の位置を常にバーナから等距離に保つようにターゲットがZ方向に引き下げられる。

バーナ1の中心部から噴出させる原料としては、 SiCl_4 、 SiHCl_3 などのケイ素の塩化物、 SiF_4 、 Si_2F_6 等のケイ素のフッ化物、ヘキサメチルジシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、テトラメチルシクロテトラシロキサン等のシロキサン類、メチルトリメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン等のシラン類などの有機ケイ素、その他 SiH_4 、 Si_2H_6 などが挙げられる。

【0026】

歪がプラス方向に分布する（すなわち、進相軸の向きが部材の直径と平行に分布する）石英ガラス光学部材を得る方法としては、合成石英ガラスの製造条件を調整する方法と、その後の熱処理条件を調整する方法がある。

まず、直接法による石英ガラスの製造方法により歪がプラス方向に分布する石英ガラスを得るために、火炎の温度分布と得られる石英ガラス塊の歪の分布との関係について述べる。

【0027】

直接法による石英ガラスの合成においては、石英ガラスの粘性が非常に高いために、容器等を使用せずとも自己保持して堆積させ、ガラス化することが可能である。つまり、容器無しでも石英ガラスは自己の形状を保ち成長していく。バーナから噴出される酸水素ガスによる火炎は温度分布を持っている。酸水素ガスの燃焼により火炎温度は高くなり、その中央には原料が噴出されている。酸水素火

炎が2000℃以上であるのに対して原料の温度はたとえ燃焼反応であっても100℃～200℃程度であり原料の噴出される中央付近の温度は低くなる。つまり、容器を用いずにターゲット上に自己保持させた石英ガラスインゴットの合成面温度分布は、中央が低く徐々に外側に向かって高くなり、更に外側にいくとガラスの形状を自己保持しているため温度は急激に下がる。その後、石英ガラスは成長するために下方向へ引き下げられ、合成時の温度分布の影響以外にも積み重ねられたガラス上部からの温度による影響も受ける。

【0028】

石英ガラスを合成した直後の歪の分布は、このような合成時の温度分布に起因するガラス構造分布の他にも、OH基やCl等の不純物分布等によって決まってくるが、このような分布が平坦であれば、歪の分布は合成時の温度分布に支配される。

前述したように、合成直後の石英ガラスは中央の温度がその外側に比べて低くなっており、徐々に温度が高くなっているために中央は密、そのすぐ外側は疎な状態となる。更に外側に向かって温度は下がっていくために、石英ガラスの外周部には密な状態が出来る。この状態を前述した歪の進相軸の向きを考慮して示すと中央から徐々にプラス方向に大きくなる歪を有し、温度分布の一番高い部分に相当する場所に歪の最大値（極値）を持ち、さらに外側に行くに従って歪は小さくなる。

【0029】

この石英ガラスを、歪の最大値までの径あるいはそれよりも小さい径でくり抜いた場合、歪の分布は外周部の石英ガラスが無くなるために変化することが予想されるが、実際にくり抜いて歪の分布を測定したところ、歪の進相軸の方向性までは変化せず、中央から徐々にプラス方向に大きくなる歪（すなわち石英ガラス全体で見たときに凹型の歪分布）を有するものとなった。

【0030】

大きな径の合成石英ガラスインゴットから小さな径の部材をくり抜くことは、歪が単調増加する分布の石英ガラス部材が得られること以外にも利点がある。

合成石英ガラスインゴットは、ターゲット上に回転しつつ堆積されて形成する

ため、屈折率分布が高い回転対称性を有することが知られている。インゴットの回転軸と部材を使用する際の光軸を合わせるように部材を切り出すことにより屈折率分布の回転対称性の高い部材とした場合、屈折率分布に起因する波面収差を光学設計により補正することが容易となる。

【0031】

また、合成石英ガラスインゴットの周辺部の物性は中央と比べ、温度分布や炉内雰囲気の影響で不安定な場合が多い。このため、インゴットよりも径の小さい部材を切り出すことは、不純物などの物性の面でも有利であると思われる。

次に、熱処理条件を調整して、歪がプラス方向に分布する石英ガラス塊を得る方法について説明する。

【0032】

通常の熱処理の冷却工程においては、石英ガラスはかならず周辺部から冷却されるため、歪がマイナス方向に分布する。

そこで、本発明においては、熱処理時の冷却工程において石英ガラスの中心部から先に冷却することによって通常の冷却工程における温度分布とは異なる状態（中央部が周辺部に比べて温度が低い状態）を保ったまま冷却し、石英ガラス中に発生する応力を制御して、中央から周辺に向かってプラスに分布する歪を持つ石英ガラスを得ることとした。

【0033】

このときの冷却工程の温度域は、保持した温度から500℃程度までの温度域において実施することが好ましい。この温度域の石英ガラス内の温度分布や構造分布が、歪の分布に大きく影響するからである。熱処理の条件は特に限定はないが、不活性ガスや空気中、あるいは石英ガラス中の水素分子が放出されるのをふせぐには水素中、常圧または加圧雰囲気が好ましい。冷却工程の降温速度も特に限定はないが、降温速度が速いと歪の大きさ（歪量）が大きくなり過ぎるので、50℃/時以下であることが好ましい。

【0034】

石英ガラス塊の中央部が周辺部に比べて温度が低い状態を保ちつつ冷却する方法としては、石英ガラス塊の中央部に熱拡散を促進する部材を接触させて中心部

を強制的に冷却する方法が用いられる。具体的には、石英ガラス中央部にセラミックを貼り付け、このセラミックをヒーターにより温度調節する方法や、石英ガラス中央部に雰囲気温度よりも温度の低い気体を吹き付ける方法などである。このときの石英ガラス中央部に接触させるもの（セラミックや気体）は、石英ガラスとの反応性が低いものとする。

【0035】

以下に、本発明において用いられる歪（複屈折）の測定法について説明する。

まず、切り出し等の加工を行った石英ガラス部材については、加工歪を除去するための処理を行う。具体的には、フッ酸処理や芯取り加工である。芯取り加工の場合は、石英ガラスの側面（円周面）を加工歪が発生しない程度の速度で0.1mm程度削ることが好ましい。

【0036】

次に、位相変調法について説明する。光学系は光源、偏光子、位相変調素子、試料、検光子を配置している。光源としてはHe-Neレーザーまたはレーザーダイオード、位相変調素子としては光弾性変換器が用いられる。光源からの光は偏光子により直線偏光となって位相変調素子に入射する。試料上に投射される位相変調素子からの光束は素子により直線偏光→円偏光→直線偏光と連続的に偏光状態が変化する変調光である。測定に際しては、試料上の測定点に入射する光束を中心に試料を回転させ、検知器の出力のピークを見つけ、そのときの振幅を測定することによって進相軸（または遅相軸）の方向と複屈折位相差の大きさを求める。ゼーマンレーザーを用いた他の方法として、位相シフト法、光ヘテロダイン干渉法も、本発明において使用することが可能である。

【0037】

その他、測定精度ではやや劣るが以下のような方法での測定も可能である。

回転検光子法では、光源と光検出器の間の試料を偏光子と回転検光子で挟むような装置構成となっている。被測定試料の後にいた検光子を回転させながら検知器からの信号を測定し、検知器からの信号の最大値と最小値から位相差を求める。

【0038】

位相補償法では、光源、偏光子、試料、位相補償版、検光子、光検出器を配置する。偏光子と検光子の軸は互いに直交状態に置く、被測定試料に入射した直線偏光は試料の複屈折により楕円偏光になるので、位相補償版を調節することにより直線偏光に戻す。補償版を調節することにより、検知器での信号はほとんどゼロになる。最も良く消光した位相補償値が複屈折の量となる。

【0039】

クロスニコル光学系の中で標準試料を置き比較する簡便な方法でも、測定試料の厚みが十分あれば、測定は可能になる。

複屈折（歪）の測定値には、進相軸の方向が部材の直径と平行な方向な場合は＋、垂直な方向を－の符号を付けた。複屈折の測定値が小さいような場合は進相軸は必ずしも直径と完全に平行もしくは垂直にはならず、傾きを持つことがある。この場合は直径に対して45度の角度より平行に近いものは＋、垂直に近いものは－の符号となる。

【0040】

本発明においては、このようにして部材毎に歪の分布を測定し、この歪のデータを基に所望の光学性能を得るのに適した部材を選択する。具体的には、得られた歪の分布を積算し、光学系全体での歪の影響を見極める。

本発明の結像光学系においては、歪の分布が中心以外に極値を持たず、且つ径方向に単調増加する石英ガラス部材と、歪みの分布が中央以外に極値を持たず、且つ径方向に単調減少する石英ガラス部材を組み合わせ得られる。

【0041】

このように、歪の分布が単調増加あるいは単調減少する部材を用いて光学系を構成する場合には、歪分布全体を積算して光学系全体の歪を見積もらなくとも、部材内における径方向の歪の値を平均化し、その部材を代表する歪の値とし、部材それぞれの歪の代表値を加算し、光学系全体でこの加算値がゼロに近くなるように部材を組み合わせることにより、簡便に歪みの影響を考慮した部材の選択を行うことが可能である。

【0042】

本発明の結像光学系においては、このように歪の方向性を考慮して部材の選択

し、個々の部材が持つ歪の分布を光学系全体で積算した場合に歪の分布をほぼ相殺する。歪の分布が少ない光学系は入射する光の波面の乱れが少なく、解像度の高いものとなる。

以下、実施例を用いて本発明を詳細に説明する。

【0043】

【実施例】

<石英ガラスの合成>

図3に示す合成炉を用いて、直接法により合成石英ガラスの製造を行った。まず、四塩化けい素を多重管バーナの中央部より噴出させ、酸水素火炎中で加水分解し、ガラス微粒子を得る。これをターゲット上に堆積すると同時に透明化して $\phi 400\text{ mm}$ 以上の石英ガラスインゴットを得た。次に、同じ合成炉を用いて、酸水素比率を若干変化させ、石英ガラスインゴットを得た。それぞれのインゴットから、 $\phi 400 \times t 100$ (t は厚さ) mm の円筒形状のテストピース1、2を切り出した。テストピース1、2をアニール (1000°C まで昇温して10時間保持し、 $10^\circ\text{C}/\text{時}$ で 500°C まで降温しその後放冷) した。

【0044】

このテストピースの歪の分布を測定した。複屈折 (歪) の測定は、位相変調法により行った。各テストピース1、2を測定した結果を図1 (a)、(b)に示す。

<歪の分布がマイナスの石英ガラスの製造>

テストピース1、2を高温熱処理した。熱処理条件は、 2100°C まで昇温して2時間保持し、 $10^\circ\text{C}/\text{時}$ で 500°C まで降温し、その後放冷した。結果を図1 (c)、(d)に示す。この結果からわかるように、高温熱処理を行ったテストピース1の歪は、中心以外に極値がなく、中心から径方向にマイナスに単調減少する分布を有するものとなった。テストピース2は歪の分布が平坦になり、最大歪量が小さくなった。

<歪の分布がプラスの石英ガラスの製造1>

図1 (a) のような歪の分布を持つ石英ガラスから、コアドリルを用いて歪の最大値よりも小さい径の部材を複数切り出した。これらの歪の分布を測定したと

ころ、いずれも中央から径方向に歪が単調増加する分布を有することが確認された。

＜歪の分布が平坦な結像光学系 1＞

前記石英ガラスの製造 1 により得られた歪の分布が径方向に単調増加する石英ガラス部材と、前記高温熱処理により得られた歪の分布が径方向に単調減少する石英ガラス部材とを組み合わせ、結像光学系を設計した。

【0045】

こうして得られた結像光学系全体の歪を評価する基準として、ストレール値を用いる。投影面中心及び周辺部のストレール強度を、光路を考慮しながら下記の式 1 により計算した。

【0046】

【数 1】

$$Strehl = 1 - \left(\frac{2\pi}{\lambda} \right)^2 \cdot \left(\frac{\sigma^2}{2} + \frac{|x|^2}{4} \right)$$

【0047】

(式中、 λ は入射光の光源の波長、 σ は各部材における半径毎の歪の値の標準偏差、 x は各部材の半径毎の歪の値の平均値である。)

本実施例の結像光学系全体のストレール値を計算したところ、0.99 となった。一般にこの値が 0.95 以上であれば、所望の性能が得られることから、本実施例の結像光学系は、例えば投影露光装置の投影光学系として用いた場合には、優れた解像度が得られるものである。

【0048】

実際にそれぞれの光学部材を所望のレンズ形状に加工し、投影露光装置の投影光学系として組み上げたところ、この投影露光装置は 0.15 μm 程度の解像度が得られることが確認された。

＜歪の分布がプラスの石英ガラスの製造 2＞

まず、屈折率分布を均質化するために、合成により得られた石英ガラスを高温熱処理し、中央から外周部に向けてマイナスに分布する歪を有する石英ガラスを得た。歪の分布を図 2 (a) に示す。この石英ガラスを、通常のアニール条件（条件 1）にてアニールを行い歪の分布を測定した。その後、図 4 に示すようなセッティング方法で石英ガラスの中央部の温度を周辺部と比べて低く保ちつつ熱処理を行った（条件 2）。

【0049】

【表1】

| | 昇温時間 (H) | 保持温度 (°C) | 保持時間 (H) | 降温速度 (°C/H) | 放冷温度 (°C) | 雰囲気温度-セラミック温度 (°C) |
|-----|-------------|--------------|-------------|----------------|--------------|-----------------------|
| 条件1 | 4 | 1100 | 20 | 25 | 100 | |
| 条件2 | 4 | 1100 | 20 | 25 | 100 | 100 |

【0050】

図4に示したようにガラスの中心($\phi 100\text{ mm}$)を上下からセラミックで挟み込み、このセラミックの中にヒーターを入れて温度を調節できるようにした。その周辺は別のヒーターにて温度調整可能であり、雰囲気温度はこのヒーターを用いて調整した。セラミック内の温度は、雰囲気温度よりも常に 100°C 程度低く保つように制御し、熱処理を行った。その後、歪の測定を行った。歪の分布を図2(b)に示す。図2からわかるように、石英ガラス中央の温度を周辺の温度よりも低くしてアニールした石英ガラスの歪は、中央から周辺に向かってプラス方向に分布する。

<歪の分布が平坦な結像光学系2>

図2(b)に示すようなプラス方向の歪の分布を有する石英ガラスと、図2(a)に示すようなマイナス方向の歪の分布を有する石英ガラスとを組み合わせた結像光学系を設計した。

【0051】

この結像光学系のストレール値を計算したところ、 0.99 となった。このストレール値であれば所望の解像度が得られることが知られている。

実際に、それぞれの光学部材を所望のレンズ形状に加工し、投影露光装置の投影光学系として組み上げたところ、この投影露光装置は $0.15\text{ }\mu\text{ m}$ 程度の解像度が得られることが確認された。

<比較例：歪の分布がマイナスの石英ガラスを用いた結像光学系>

使用した部材の歪分布を図5に示す。比較例においては、図5に示したような、中心から外周部に向けてマイナスに分布する歪を有する部材のみを用いて実施例と同様の結像光学系を設計した。

【0052】

このときの結像光学系全体のストレール値を計算すると 0.70 となった。すなわち、歪が中心から外周部に向けてマイナスに分布する歪を有する部材のみでは、所望の光学性能(解像度)を有する結像光学系を得ることはできないことが確認された。

【0053】

【発明の効果】

以上のように、本発明によれば歪が径方向に単調増加する分布を持つ石英ガラス部材を提供することにより、これを歪が径方向に単調減少する分布を持つ石英ガラスと組み合わせて、光学系全体での歪の分布がフラットな結像光学系を提供することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 高温処理を行った合成石英ガラスの歪の分布を示す図である。

【図 2】 本発明にかかる熱処理を行った合成石英ガラスの歪の分布を示す図である。

【図 3】 合成石英ガラスを製造する際に用いられる合成炉の概念図である。

【図 4】 本発明にかかる熱処理を示す概念図である。

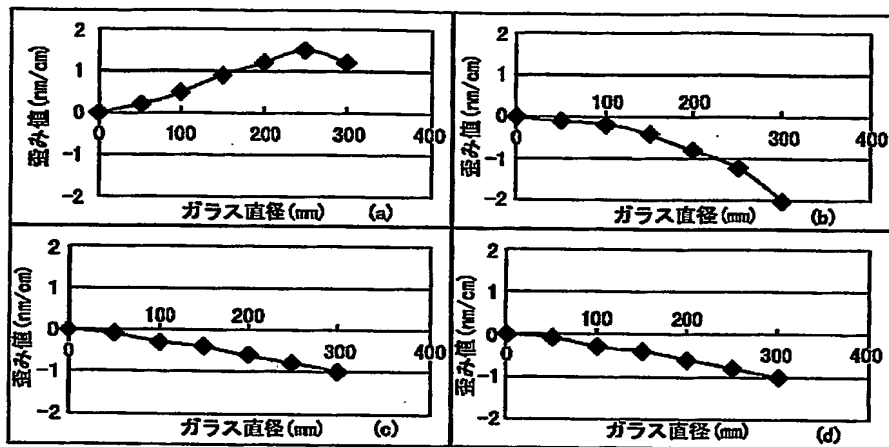
【図 5】 比較例にかかる合成石英ガラスの歪の分布を示す図である。

【符号の説明】

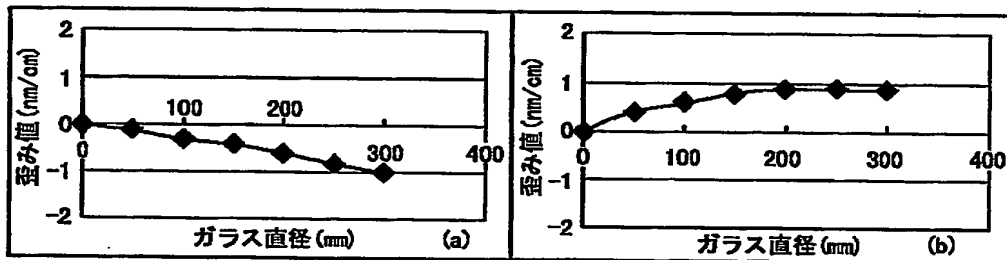
- 1 バーナ
- 2 ターゲット
- 3 耐火物
- 4 炉枠
- 5 I R カメラ観察用窓
- 6 排気系
- 7 インゴット
- 8 支持軸

【書類名】 図面

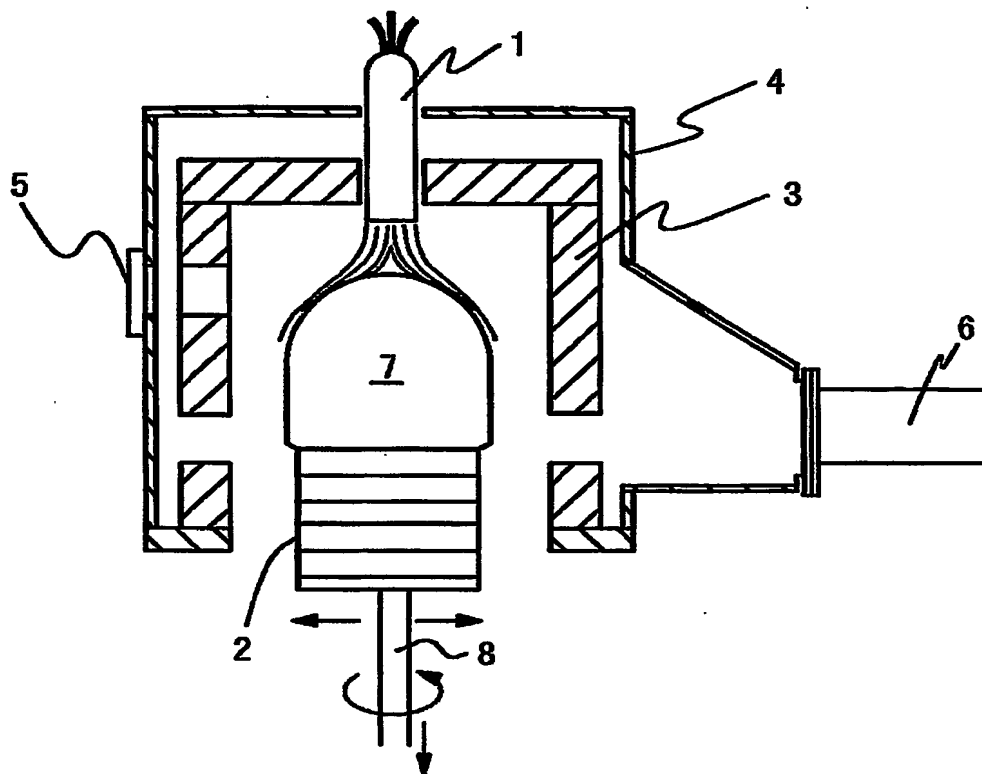
【図1】



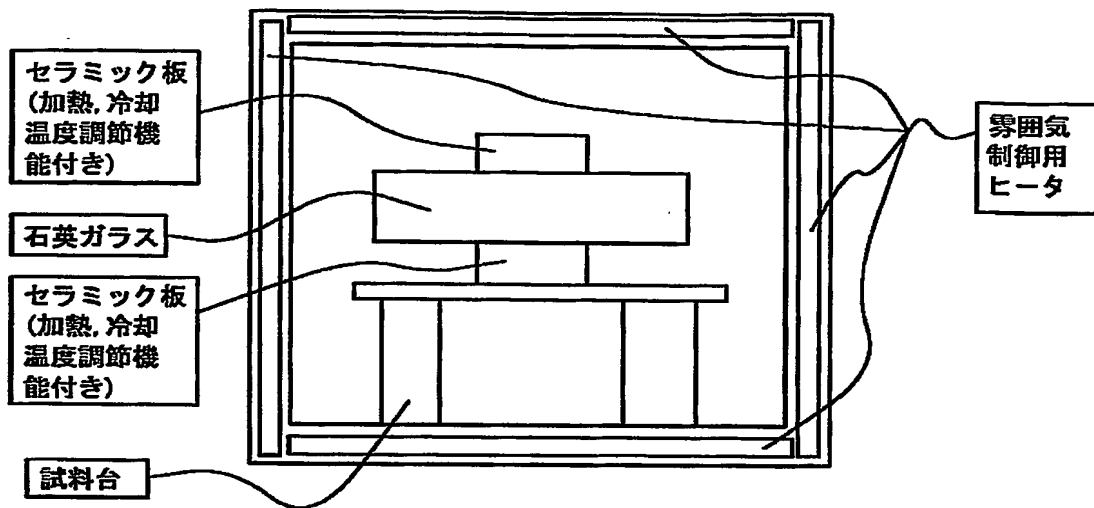
【図2】



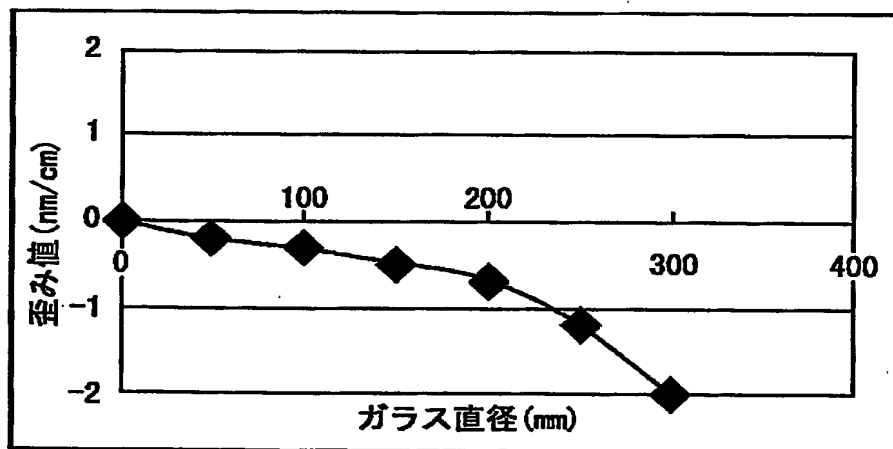
【図 3】



【図4】



【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 投影露光装置において解像度に対する要求がさらに高まり、光源としてより短波長の光を用いたり、光学部材として大口径かつ厚みのあるものを用いた場合、光学部材を構成する材料の歪が問題となる。

【解決手段】 「歪の分布が中心以外に極値を持たず、且つ径方向に単調増加する」石英ガラス部材と、「歪みの分布が中央以外に極値を持たず、且つ径方向に単調減少する」石英ガラス部材とを組み合わせ、歪の分布が抑制された結像光学系を提供する。

【選択図】 図1

特平11-190117

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004112]

| | |
|----------|-------------------|
| 1. 変更年月日 | 1990年 8月29日 |
| [変更理由] | 新規登録 |
| 住 所 | 東京都千代田区丸の内3丁目2番3号 |
| 氏 名 | 株式会社ニコン |

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.